

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2000-302422**(43)Date of publication of application : **31.10.2000**

(51)Int.Cl.

C01B 25/37
B01D 53/86
B01D 53/94
B01J 21/06
B01J 35/02
B01J 37/02
C03C 17/25
C09D 5/00
C09D 7/12
// A61L 9/01

(21)Application number : **11-108931**(71)Applicant : **TAYCA CORP**(22)Date of filing : **16.04.1999**

(72)Inventor : **YAMAGUCHI TAICHI**
KAWAMOTO MASAHIRO
OSADA KAZUHISA

(54) COATING COMPOSITION FOR FORMING PHOTOCATALYST FILM**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition which has good storage stability in a neutral region and can form transparent coating films having high strengths and excellent adhesivity, by dispersing photocatalytic titanium dioxide particles in the neutral transparent dispersion sol of a hydrated titanium phosphate compound.

SOLUTION: The dispersion sol of a hydrated titanium phosphate compound is obtained by reacting a water-soluble titanium compound with a phosphoric acid compound in a weight ratio of 0.5 to 5.0 converted into a $\text{TiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ weight ratio, subjecting the reaction solution to a neutralization treatment, a filtration treatment and a water-washing treatment, and then redispersing the obtained cake in an aqueous medium. The photocatalytic titanium dioxide particles are preferably a neutral titania sol. The solid content ratio of the photocatalytic titanium dioxide to the photocatalytic titanium dioxide in the composition is preferably 0.1 to 5.0. The water-soluble titanium compound includes titanium tetrachloride and titanyl sulfate, and the phosphoric acid compound includes various kinds of phosphorus oxide acids, such as orthophosphoric acid, metaphosphoric acid and their water-soluble salts.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The coating constituent for photocatalyst film formation characterized by including the titanium oxide photocatalyst particle distributed in the transparent distributed sol in the neutral region of a hydration phosphoric-acid titanium compound.

[Claim 2] The distributed sol of said hydration phosphoric-acid titanium compound is a water-soluble titanium compound and a phosphoric-acid compound $\text{TiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ Coating constituent of claim 1 manufactured by re-distributing the cake which is made to react by the converted weight ratios 0.5-5.0, neutralizes reaction mixture, filters, rinses, and is obtained to an aqueous medium.

[Claim 3] A titanium oxide photocatalyst particle is the coating constituent of claims 1 or 2 which are neutral titania sols.

[Claim 4] The solid content ratio to the hydration phosphoric-acid titanic-acid compound of the titanium oxide photocatalyst in a constituent is claim 1 which are 0.1-5.0 thru/or one coating constituent of 3.

[Claim 5] The formation approach of the titanium oxide photocatalyst film which applies one coating constituent of claims 1-4 to a base material, and consists of drying.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the coating constituent used in order to form the photocatalyst film or a layer on a base material.

[0002]

[Description of the Prior Art] If titanium oxide is irradiated with light with a wavelength of 380nm or less which has the energy more than the band gap under existence of oxygen and water, performing the photocatalysis which carries out oxidative degradation of the matter is known well. Research used for environmental purification using this phenomenon is done briskly in recent years.

[0003] Specifically, it is **** of harmful microorganisms, such as photolyses, such as harmful, or the photolysis of life contaminants, such as a photolysis of a malodorous substance, an oil, tar, and tar of tobacco, and the colors contained in waste industrial waters, such as NO_x in the exhaust gas of an automobile or works, SO_x, ammonia, aldehydes, amines, and a mercaptan, and a sizing agent, bacteria, mold, and algae, etc.

[0004] Titanium oxide itself must be fixed and supported to a base material or a base material, in order to use this for the aforementioned application, since it is solid powder or a solid crystal. As one of the various approaches for that, the coating constituent containing a titanium oxide photocatalyst particle is applied or sunk in to a base material, and there is a coating method which forms the film or layer of a photocatalyst on a base material. Since a coating method does not need baking in a membranous elevated temperature, it is suitable for not requiring that a base material should be a heat-resistant ingredient, and forming the purification film of a large area.

[0005] A photocatalyst operation of titanium oxide is powerful, and since there is no parenchyma top selective action, if organic resin is used for the binder of a photocatalyst particle, the binder itself will serve as a target of a photochemical reaction, oxidization decomposition is carried out with time, and it stops however, serving as a binder. Then, JP,8-16433,A has proposed the coating constituent which uses as a binder the silica sol which is an inorganic substance. Specifically, this sol consists of partial hydrolysis oligomer of a hydrolysis nature silicon compound like a tetra-ethoxy silane or a tetramethoxy run. However, since this constituent contains the acid used for hydrolysis of alkoxysilane monomer, it demands to be acid resistance to some extent, and the polycondensation reaction of oligomer advances during storage and a base material has the inclination thickened thru/or gelled. The alcohol contained as the alcohol which furthermore carries out a byproduction by the polycondensation reaction of oligomer, and a solvent vaporizes to a perimeter environment at the time of paint film formation.

[0006] Then, this inventions are titanium oxide and the good titanium compound of concordance, when a binder component does not serve as a target of the photocatalysis of titanium oxide, have storage stability in a neutral region, and propose the coating constituent which forms the titanium oxide photocatalyst film excellent in the transparent adhesion of a high degree of hardness.

[0007]

[The solution approach of a technical problem] The above-mentioned technical problem is solved with the coating constituent for photocatalyst film formation by this invention. This coating constituent contains the titanium oxide photocatalyst particle distributed in the transparent distributed sol in the neutral region of a hydration phosphoric-acid titanium compound.

[0008] The water phosphoric-acid titanium compound distribution sol which is the dispersion medium of the coating constituent of this invention is a water-soluble titanium compound and a phosphoric-acid compound TiO₂/P₂O₅ It is made to react by the converted weight ratios 0.5-5.0, and is manufactured by re-distributing the cake rinsed [neutralizes reaction mixture, filters and] and obtained to an aquosity medium. Acidity or alkalinity is neutrality and the coating constituent of this invention which used this distributed sol for the binder has transparent and long storage life. This coating constituent is applied to a base material, and forms the photocatalyst film which was excellent in the transparent adhesion of a high degree of hardness by drying.

[0009]

[A concrete practice] The hydration phosphoric-acid titanium compound for building a distributed sol can be built by the reaction of a water-soluble titanium compound and a phosphoric-acid compound. The example of a water-soluble titanium compound is the oxygen acid, for example, the orthophosphoric acid, the metaphosphoric acids, and those water-soluble salts of Lynn of various kinds [example / of a phosphoric-acid compound] including a titanium tetrachloride and sulfuric-acid titanyl. An orthophosphoric acid or a metaphosphoric acid is desirable. The ratio to the phosphoric-acid compound of a water-soluble titanium compound may be changed broadly. however, the purpose which prepares the distributed sol of this invention -- receiving -- a titanium compound -- TiO₂ converting -- a phosphoric-acid compound -- P₂O₅ the converted weight ratio --

TiO₂/P2 O₅ general -- 0.5-5.0 -- the range of 1.5-3.5 is more preferably suitable. A distributed sol neutralizes this reaction mixture and can prepare it by re-distributing the cake which filters a sludge, rinses and is obtained to an aqueous medium. Although the neutralizer of arbitration can be used, the aqueous ammonia which does not carry in a contamination metal ion is desirable.

[0010] The distributed sol of the hydration phosphoric-acid titanium compound generated by the reaction of a titanium compound and a phosphoric-acid compound is obtained by this actuation. In this case, a product is not a single compound but the mixture of many single compounds with which titanium differs from the atomic ratio of Lynn. The "hydration phosphoric-acid titanium compound" as used in the field of this invention means such mixture. This hydration phosphoric-acid titanium compound can be underwater distributed using the machine of common use, such as a ball mill, a sand mill, a homomixer, and paint SHIEKA, to the particle whose diameter of an average micell is 10-500nm. It is neutrality, and the obtained dispersion liquid are transparent, for example, are a sol stable two months or more in 25 degrees C.

[0011] A titanium oxide photocatalyst particle has the desirable ANATASU form where catalytic activity is high. Although the powder of 0.1micro or less of average forms called particle titanium oxide can also be used, it is desirable to use a titania sol. A titania sol is manufactured by carrying out amalgam decomposition of the water titanium oxide with a hydrochloric acid and strong acid like a nitric acid, and is strong acid nature. To the purpose of this invention, a titania sol must also be neutrality. When an acid titania sol is only carbonated by neutralization, a particulate material condenses and it stops however, forming a sol. Therefore, after removing an anion from the titania sol which carried out amalgam decomposition with strong acid, the neutral titania sol (JP,64-3020,A) which adds a distributed stabilizer and is obtained, and the ANATASU form titania sol (JP,10-67516,A) which embellished the front face with the pel oxo-radical by heat-treating the solution which processed hydroxylation titanium with the hydrogen peroxide and was obtained can be used.

[0012] The most desirable neutral titania sol is a neutral covering titania sol which this invention persons indicated to Japanese Patent Application No. No. 101915 [11 to]. This sol mixes with the water solution of a water-soluble titanium compound and a phosphoric-acid compound the titania sol which carried out amalgam decomposition with strong acid, and is manufactured by re-distributing the cake rinsed [is filtered and] and obtained to an aqueous medium after neutralization. Since the distributed titanium oxide particle of this sol is covered with the same hydration phosphoric-acid titanium compound, concordance and the coating constituent which was transparent and was excellent in storage stability are well generated with the hydration phosphoric-acid compound of this invention which is a dispersion medium.

[0013] Since the binder component does not have photocatalyst activity, the rate of the photocatalyst component in a coating constituent influences the catalyst engine performance of the photocatalyst film formed from it. Therefore, in the weight ratio converted into solid content, a photocatalyst component must be at least 0.1 times the binder component. However, since a photocatalyst particle will not fix firmly but membranous adhesion will also become low if there are too few binder components of a constituent if this weight ratio is not much large and it will put in another way, 5 times should not be surpassed. A desirable weight ratio is 0.5 to 2.0 times. Moreover, the solid content concentration which totaled the binder component and catalyst component in a coating constituent is related to the thickness of the photocatalyst film which can be formed by one spreading, or a layer. For this reason, probably, the sum total solid content concentration of a coating constituent needs at least 5 % of the weight. Moreover, 15 % of the weight of sum total solid content is a limit since a constituent must have the rheology-property to have been suitable for applying to a base material.

[0014] A coating constituent may also contain distributed stabilizers, such as a surface active agent and ethylene glycol, the organic solvent of a water miscibility, and the additive of other common use by request.

[0015] A base material makes glass, cement, a metal, wood, paper, the ceramics, a slate, gypsum fibrosum, a stone, activated carbon, plastics, etc. the quality of the material, and can use the thing of the configuration of arbitration, such as the shape of tabular, a globular shape, fibrous, and a honeycomb.

[0016] It can perform spreading to the base material of a coating constituent, or sinking in by the approach of the arbitration suitable for the configuration and dimension of a base material. For example, they are brush coating, a spray method, the bar coating-machine method, the applicator method, spin coating, a dip method, etc. In the case of a spray method and a spin coat method, it is necessary to set up solid content concentration a little from other approaches at slight lowness.

[0017] The coating constituent of this invention forms a transparent hard photocatalyst layer on a base material by drying after spreading or sinking in to a base material. Under the present circumstances, a base material can be heated and evaporation of moisture can be promoted. If porosity base materials, such as paper, a nonwoven fabric, and a ceramic paper, are used, a photocatalyst layer is formed also in a cavity and membranous effective area can be enlarged.

[0018] The base material which fixed such a titanium oxide photocatalyst is useful as a photocatalyst element which disassembles and purifies harmful matter using the photocatalysis of titanium oxide. For example, NO_x It can be used for manufacture of the windowpane which has decomposition or a self-cleaning function or outdoor building materials, the filter for malodorous substance decomposition built into an air cleaner, and the antibacterial tile used for a hospital or a bathroom etc. Moreover, a glass bead, an alumina bead, activated carbon, etc. can be used for a base material, and it can be used for optical purification of the surfactant contained in domestic wasted water or waste industrial waters, a color, a thickening agent, etc.

[0019]

[Example] The example which does not mean limitation explains this invention in more detail below.

[0020] Distributed sol TiO₂ of an example 1 hydration phosphoric-acid titanium compound (binder component) It converted, and to titanium-tetrachloride water-solution 2L of the concentration of 50 g/L, it converted into P2 O₅ and added under stirring of a 40g orthophosphoric acid. Aqueous ammonia was added to this reaction mixture, it was referred to as pH5.5, the sludge was

filtered and rinsed, and the cake was obtained. Water was added to this cake, and it considered as 5 % of the weight of solid content, and re-distributed using the paint shaker (sample 100g: container 400mL mayonnaise bottle: with a medium diameter of 1.5mm glass bead 300g : engine-speed 720rpm : distributed time amount 10 minutes), and the sol of the hydration phosphoric-acid titanium compound of pH6.8 was obtained. The mean-dispersion particle diameter of this distributed sol was 180nm.

[0021] Amalgam decomposition of the cake which filtered and rinsed [neutralize and] the water titanium oxide slurry which carried out heat hydrolysis and obtained the neutral titania sol (photocatalyst component) sulfuric-acid titanyl water solution to pH7, and obtained it to it with aqueous ammonia is carried out to the titanium oxide in a cake (TiO₂ conversion) with 5% of the weight (it converts into HCl) of a hydrochloric acid, and it is TiO₂ of pH1.1. It converted and 32% of the weight of the ANATASU form titania sol was obtained.

[0022] It is the ANATASU form titania sol obtained in the top TiO₂ It dilutes with conversion with water to the concentration of 50 g/L, and is TiO₂ to this dilution sol 2L. The titanium-tetrachloride water solution of 15g of conversions is added, and, subsequently it is P2 O₅. It converted, the 5g orthophosphoric acid was added, and it was made to react for 2 hours. the cake which filtered and rinsed [neutralize and] this reaction mixture to pH5.5, and obtained it to it with aqueous ammonia be mixed with water so that solid content might become 25% of the weight, and it distributed using paint SHIEKA (sample 100g: container 400mL mayonnaise bottle: with a medium diameter of 1.5mm glass bead 300g : rotational frequency 720rpm : distributed time amount 10 minutes), and the neutral titania sol with a pH [6.8] and a mean dispersion particle diameter of 60nm be obtained.

[0023] It mixed at a rate of 1:0.5 by having made the photocatalyst component into solid content to the binder component on a coating constituent, and the coating constituent of 6.8 % of the weight of solid content was obtained by pH6.8.

[0024] In example 2 example 1, it mixed at a rate of 1:0.2 by having made the binder component and the photocatalyst into solid content, and the coating constituent of 5.8 % of the weight of solid content was obtained by pH6.8.

[0025] In example 3 example 1, it mixed at a rate of 1:4.8 by having made the binder component and the photocatalyst component into solid content, and the coating constituent of 13.3 % of the weight of solid content was obtained by pH6.8.

[0026] It sets in the distributed sol (binder component) example 1 of an example 4 hydration phosphoric-acid titanium compound, and is an orthophosphoric acid P2 O₅ It is the same as an example 1 except having changed into 180g by conversion. The obtained distributed sol was pH7.1 and mean-dispersion particle diameter was 300nm.

[0027] It mixed at a rate of 1:0.5 by having made the binder component on a coating constituent, and the photocatalyst component of an example 1 into solid content, and solid content obtained 6.8% of the weight of the coating constituent by pH7.0.

[0028] It sets in the distributed sol (binder component) example 1 of an example 5 hydration phosphoric-acid titanium compound, and is an orthophosphoric acid P2 O₅ It is the same as an example 1 except having changed into 25g by conversion. The obtained distributed sol was pH6.3 and mean-dispersion particle diameter was 400nm.

[0029] It mixed at a rate of 1:0.5 by having made the binder component on a coating constituent, and the photocatalyst component of an example 1 into solid content, and the coating constituent of 6.8 % of the weight of solid content was obtained by pH6.5.

[0030] It replaces with an orthophosphoric acid in the distributed sol (binder component) example 1 of an example 6 hydration phosphoric-acid titanium compound, and is P2 O₅. It is the same as an example 1 except having converted and having used the 40g metaphosphoric acid. The obtained distributed sol was pH6.9 and mean-dispersion particle diameter was 220nm.

[0031] It mixed at a rate of 1:0.5 by having made the binder component on a coating constituent, and the photocatalyst component of an example 1 into solid content, and the coating constituent of 6.8 % of the weight of solid content was obtained by pH6.9.

[0032] It sets in the distributed sol (binder component) example 1 of an example 7 hydration phosphoric-acid titanium compound, and is TiO₂ instead of a titanium-tetrachloride water solution. It is the same as an example 1 except having converted and having used the sulfuric-acid titanyl water solution of 50 g/L. The obtained distributed sol was pH6.7 and mean-dispersion particle diameter was 250nm.

[0033] It mixed at a rate of 1:0.5 by having made the binder component on a coating constituent, and the photocatalyst component of an example 1 into solid content, and the coating constituent of 6.8 % of the weight of solid content was obtained by pH6.7.

[0034] It is the same as an example 1 except having mixed at a rate of 1:0.05 by making an example of comparison 1 binder component, and a photocatalyst component into solid content. By pH6.8, the coating constituent of 5.2 % of the weight of solid content was obtained.

[0035] It is the same as an example 1 except having mixed at a rate of 1:6 by making an example of comparison 2 binder component, and a photocatalyst component into solid content. By pH6.8, the coating constituent of 15.9 % of the weight of solid content was obtained.

[0036] In preparation of the hydration phosphoric-acid titanium compound of example of comparison 3 example 1, direct aqueous ammonia neutralized without adding an orthophosphoric acid to a titanium-tetrachloride water solution, and the slurry of a titanium oxide hydrate was obtained. By pH6.0 of this slurry, mean-dispersion particle diameter is 900nm, and the particulate material sedimented immediately.

[0037] It mixed at a rate of 1:0.5 by having made the catalyst component of this slurry and an example 1 into solid content, and the coating constituent of 6.8 % of the weight of solid content was prepared by pH6.3.

[0038] The distributed sol of the hydration phosphoric-acid titanium compound manufactured in the example of comparison 4

example 1 was used as a coating constituent.

[0039] The neutral titania sol manufactured in the example of comparison 5 example 1 was used as a coating constituent.

[0040] It evaluated about the engine performance of the paint film built with the storage stability of the coating constituent of an example and the example of a comparison, and it.

[0041] The storage stability sample was diluted with water to 5 % of the weight of solid content, 100g was put into glassware with a lid, it put for two months at 25 degrees C, and viewing estimated the existence of sediment.

[0042] The test portion of mean-dispersion particle diameter was diluted with water to 0.5 % of the weight of solid content, and it asked for the diameter of a particulate material (volume mean diameter) with the particle-size-distribution measuring instrument (Microtrac UPA Nikkiso Co., Ltd.).

[0043] The creation approach sample of the performance-evaluation 1. paint film of the photocatalyst film was diluted with water to 5 % of the weight of solid content, and it applied to the slide glass plate (Matsunami glass company make, size of 7.6x2.6cm, thickness of 1.3mm) using bar coating-machine #10 (**** machine company make), and dried for 30 minutes at 110 degrees C, and the color card was created.

[0044] 2. The transparency of the measurement paint film of transparency was measured by permeability integral value (%T-nm) = permeability (%T) x (700nm - 400nm). Moreover, the judgment by viewing was also performed. The permeability integral value made the transparent and colorless thing good visually above 26000%T-nm, and made the not transparent and colorless thing the defect by under 26000%T-nm or viewing.

[0045] 3. Adhesion JIS The grid tape method for having followed K5400 estimated. The paint film exfoliation part after removing a tape presupposed that the total grid is good less than 10%, and made the defect 10% or more of thing.

[0046] 4. Paint film degree of hardness JIS The pencil degree of hardness according to K5400 estimated. More than pencil degree-of-hardness 3H was made good, and less than [2H] was made into the defect.

[0047] 5. The photocatalyst activity color card was put in to the glassware of 400ml of content volume, and 10 ppm NO gas was enclosed into it. This container is installed 25cm directly under a high pressure mercury vapor lamp (Wako mercury-vapor lamp activator-unit H-400-A/B for the physicochemistry by the electric company, lamp Toshiba H-400 F, lamp power consumption 400 W), and the exposure reinforcement of a mercury-vapor lamp is 3.7 mW/cm². It tuned finely so that it might become. The color card was irradiated for 10 minutes with the high pressure mercury vapor lamp, rotating the account glassware of Gokami.

[0048] The residual NO gas concentration after an exposure was measured with the gas detection machine (GV-100made from GASTEC S indicator tube No.11L), and it asked for the rate of a photolysis by the following formulas.

Rate (%) of photolysis = (initial gas concentration-residual-gas concentration) / initial gas concentration x100 result is shown in Table 1.

[0049]

[Table 1]

表 1

サンプル	コーティング組成物 貯蔵安定性	性 質					
		透明性		密着性	硬度	光触媒性能 NOガス 光分解率 (%)	
		透過率値分値 (%T・nm)	目視				
実施例1	沈降物なし	良好	27300	無色透明	良好	良好 (5H)	52
実施例2	沈降物なし	良好	27500	無色透明	良好	良好 (6H)	45
実施例3	沈降物なし	良好	27200	無色透明	良好	良好 (3H)	70
実施例4	沈降物なし	良好	26800	無色透明	良好	良好 (4H)	48
実施例5	沈降物なし	良好	26500	無色透明	良好	良好 (5H)	55
実施例6	沈降物なし	良好	27100	無色透明	良好	良好 (5H)	51
実施例7	沈降物なし	良好	27000	無色透明	良好	良好 (5H)	53
比較例1	沈降物なし	良好	27700	無色透明	良好	良好 (6H)	8
比較例2	沈降物なし	良好	27100	無色透明	不良	不良 (B)	80
比較例3	沈降物あり	不良	21700	白濁	不良	不良 (B)	55
比較例4	沈降物なし	良好	27700	無色透明	良好	良好 (6H)	0
比較例5	沈降物なし	良好	27000	無色透明	不良	不良 (3B)	82

[0050] As shown in Table 1, the paint film of the coating liquid spreading glass plate which was good as for the photocatalyst transparency coating constituent of examples 1-7, and applied to the slide glass plate and produced it in storage stability was excellent in film transparency, film adhesion, and a film degree of hardness, and had the good rate of NO gas photolysis.

[0051] However, the paint film of the coating liquid spreading glass plate which applied the coating liquid of the examples 1-5 of a comparison to the slide glass plate, and produced it had the problem as shown below, respectively. About the example 1 of a comparison, the photocatalyst ability of a paint film is low. About the example 2 of a comparison, the adhesion of a paint film and a film degree of hardness were poor. About the example 3 of a comparison, distributed stability was poor, and the transparency of a paint film was also poor. The photocatalyst ability of a paint film does not exist about the example 4 of a comparison. About the example 5 of a comparison, the adhesion of a paint film and a film degree of hardness were poor.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-302422

(P2000-302422A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int. CL ⁷	識別記号	F I	テ-ポ-ト ⁷ (参考)
C 0 1 B 25/37		C 0 1 B 25/37	H 4 C 0 8 0
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 21/06	A 4 D 0 4 8
53/94		35/02	Z A B J 4 G 0 5 9
B 0 1 J 21/06			3 1 1 Z 4 G 0 6 9
35/02	Z A B	37/02	3 0 1 Z 4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-108931

(22) 出願日 平成11年4月16日 (1999. 4. 16)

(71) 出願人 000215800

テイカ株式会社

大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

(72) 発明者 山口 太一

大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

テイカ株式会社内

(72) 発明者 河本 正比呂

大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

テイカ株式会社内

(74) 代理人 100060868

弁理士 赤岡 道夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒膜形成用コーティング組成物

(57) 【要約】

【課題】 中性域において貯蔵安定性を有し、基材へ塗布し、乾燥することにより透明で、硬度が高く、基材への密着性がすぐれた酸化チタン光触媒膜を形成するコーティング組成物を提供する。

【解決手段】 水溶性チタン化合物とリン酸化合物を水中で反応させ、中和、濾過、水洗して得られる水和リン酸チタン化合物をケーキを水に再分散した分散ゾルをバインダー成分として使用する。この分散ゾルへ酸化チタン光触媒粒子を分散し、コーティング組成物を調製する。

(2)

特開2000-302422

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】水和リン酸チタン化合物の中性領域にある透明な分散ゾル中に分散した酸化チタン光触媒粒子を含んでいることを特徴とする光触媒膜形成用コーティング組成物。

【請求項2】前記水和リン酸チタン化合物の分散ゾルは、水溶性チタン化合物とリン酸化合物を TiO_2/P_2O_5 に換算した重量比0.5～5.0で反応させ、反応液を中和、濾過、水洗して得られるケーキを水性媒体に再分散することによって製造される請求項1のコーティング組成物。

【請求項3】酸化チタン光触媒粒子は中性チタニアゾルである請求項1または2のコーティング組成物。

【請求項4】組成物中の酸化チタン光触媒の水和リン酸チタン酸化合物に対する固形分比は0.1～5.0である請求項1ないし3のいずれかのコーティング組成物。

【請求項5】請求項1～4のいずれかのコーティング組成物を基材に塗布し、乾燥することによる酸化チタン光触媒膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、基材の上に光触媒膜もしくは層を形成するために用いるコーティング組成物に関する。

【0002】

【従来技術とその問題点】酸化チタンは、酸素と水の存在下そのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長380nm以下の光で照射すると物質を酸化分解する光触媒反応を行うことは良く知られている。近年この現象を利用して環境浄化に役立てる研究が盛んに行われている。

【0003】具体的には、自動車や工場の排気ガス中の NO_x 、 SO_x 、アンモニア、アルデヒド類、アミン類、メルカプタン等の有害または悪臭物質の光分解、油、タール、タバコのヤニなどの生活汚染物質の光分解、工業排水に含まれる染料、糊剤などの光分解、細菌、カビ、藻類等の有害微生物の殺滅等である。

【0004】酸化チタン自体は固体の粉末または結晶であるからこれを前記の用途に用いるためには支持体もしくは基材へ固定化し、支持しなければならない。そのための種々の方法の一つとして、酸化チタン光触媒粒子を含んでいるコーティング組成物を基材へ塗布もしくは含浸し、基材上に光触媒の膜または層を形成するコーティング法がある。コーティング法は膜の高温での焼成を必要としないため、基材が耐熱性材料であることを要求せず、かつ大面積の浄化膜を形成するのに適している。

【0005】しかしながら酸化チタンの光触媒作用は強力で、実質上選択作用がないので、有機樹脂を光触媒粒子のバインダーに用いるとバインダー自身が光化学反応の犠牲となり、経時的に酸化分解されてバインダーとし

て役立たなくなる。そこで特開平8-16433号は無機物であるシリカゾルをバインダーとするコーティング組成物を提案している。具体的にはこのゾルはテトラエトキシシランまたはテトラメトキシシランのような加水分解性ケイ素化合物の部分加水分解オリゴマーよりなる。しかしながらこの組成物はアルコキシシランモノマーの加水分解に用いた酸を含んでいるので基材がある程度耐酸性であることを要求し、貯蔵中にオリゴマーの重縮合反応が進行し、増粘ないしゲル化する傾向を有する。さらにオリゴマーの重縮合反応により副生するアルコールおよび溶媒として含まれるアルコールが塗膜形成時に周囲環境へ揮散する。

【0006】そこで本発明は、バインダー成分が酸化チタンの光触媒反応の犠牲とならない上、酸化チタンとなじみのよいチタン化合物であって、中性域において貯蔵安定性を有し、透明で、高硬度の密着性にすぐれた酸化チタン光触媒膜を形成するコーティング組成物を提案する。

【0007】

20 【課題の解決方法】上記の課題は、本発明による光触媒膜形成用コーティング組成物によって解決される。このコーティング組成物は、水和リン酸チタン化合物の中性領域にある透明な分散ゾル中に分散した酸化チタン光触媒粒子を含んでいる。

【0008】本発明のコーティング組成物の分散媒である含水リン酸チタン化合物分散ゾルは、水溶性チタン化合物とリン酸化合物を TiO_2/P_2O_5 に換算した重量比0.5～5.0で反応させ、反応液を中和、濾過、水洗して得られるケーキを水性媒体に再分散することによって製造される。この分散ゾルをバインダーに使用した本発明のコーティング組成物は液性が中性であり、透明で長い貯蔵寿命を有する。このコーティング組成物は基材へ塗布し、乾燥することによって透明な、高硬度の密着性にすぐれた光触媒膜を形成する。

【0009】

【具体的な実施方法】分散ゾルをつくるための水和リン酸チタン化合物は、水溶性チタン化合物とリン酸化合物との反応によってつくることができる。水溶性チタン化合物の例は四塩化チタンおよび硫酸チタニルを含み、リン酸化合物の例は各種のリンの酸素酸。例えば正リン酸およびメタリン酸ならびにそれらの水溶性塩である。正リン酸またはメタリン酸が好ましい。水溶性チタン化合物のリン酸化合物に対する比は広範囲に変動し得る。しかしながら本発明の分散ゾルを調製する目的に対しては、チタン化合物を TiO_2 に換算し、リン酸化合物を P_2O_5 に換算した重量比 TiO_2/P_2O_5 が一般に0.5～5.0より好ましくは1.5～3.5の範囲が適している。分散ゾルは、この反応液を中和し、析出物を濾過、水洗して得られるケーキを水性媒体に再分散することにより調製し得る。任意の中和剤を使用できる

(3)

特開2000-302422

3

が、夾雑金属イオンを持ち込まないアンモニア水が好ましい。

【0010】この操作によってチタン化合物とリン酸化合物の反応によって生成した水和リン酸チタン化合物の分散ゾルが得られる。この場合生成物は単一化合物ではなく、チタンとリンの原子比の異なる多数の単一化合物の混合物であろう。本発明でいう「水和リン酸チタン化合物」とはこのような混合物を意味する。この水和リン酸チタン化合物は、ボールミル、サンドミル、ホモミキサー、ペイントシェーカーなどの慣用の機械を用いて平均ミセル径が10～500nmの粒子に水中に分散することができる。得られた分散液は中性で、透明で、例えば25℃において2ヶ月以上安定なゾルである。

【0011】酸化チタン光触媒粒子は触媒活性が高いアナタース形が好ましい。微粒子酸化チタンと呼ばれる平均形0.1μ以下の粉末を使用することもできるが、チタニアゾルを用いるのが好ましい。チタニアゾルは含水酸化チタンを塩酸、硝酸のような強酸で溶解することによって製造され、強酸性である。本発明の目的に対してはチタニアゾルも中性でなければならない。しかし酸性チタニアゾルを単に中和によって中性化すると分散粒子が凝集し、ゾルを形成しなくなる。そのため強酸で溶解したチタニアゾルから陰イオンを除去した後に分散安定剤を添加して得られる中性チタニアゾル（特開昭64-3020）や、水酸化チタンを過酸化水素で処理して得られた溶液を加熱処理することによって表面をベルオキソ基で修飾したアナタース形チタニアゾル（特開平10-67516）を使用することができる。

【0012】最も好ましい中性チタニアゾルは、本発明者らが特願平11-101915号に開示した中性の被覆チタニアゾルである。このゾルは、強酸で溶解したチタニアゾルを水溶性チタン化合物およびリン酸化合物の水溶液と混合し、中和後、濾過、水洗して得られるケーキを水性媒体に再分散することによって製造される。このゾルの分散酸化チタン粒子は同じ水和リン酸チタン化合物で被覆されているので、分散媒である本発明の水和リン酸化合物と良くなじみ、透明で、貯蔵安定性にすぐれたコーティング組成物を生成する。

【0013】バインダー成分は光触媒活性を持っていないので、コーティング組成物中の光触媒成分の割合はそれから形成した光触媒膜の触媒性能に影響する。そのため固形分に換算した重量比で、光触媒成分はバインダー成分の少なくとも0.1倍でなければならない、しかしながらこの重量比があまり大きいと、換言すると組成物のバインダー成分が少な過ぎると光触媒粒子が強固に固着されず、膜の密着性も低くなるので5倍をこえるべきではない。好ましい重量比は0.5～2.0倍である。またコーティング組成物中のバインダー成分と触媒成分を合計した固形分濃度は1回の塗布で形成し得る光触媒膜もしくは層の厚みに関係する。このためコーティング

4

組成物の合計固形分濃度は少なくとも5重量%を必要とするであろう。また、組成物は基材へ適用するのに適したレオロジー的性質を持たなければならないので、合計固形分は15重量%が限度であろう。

【0014】コーティング組成物は所望により界面活性剤やエチレングリコール等の分散安定剤、水混和性の有機溶剤、その他の慣用の添加剤を含んでもよい。

【0015】基材はガラス、セメント、金属、木材、紙、セラミックス、スレート、石膏、石材、活性炭、プラスチックなどを材質とし、板状、球状、繊維状、ハンカム状などの任意の形状のものを使用し得る。

【0016】コーティング組成物の基材への塗布または含浸は、基材の形状と寸法に適した任意の方法で行うことができる。例えばハケ塗り、スプレー法、バーコート法、アブリケーター法、スピンコーティング、ディップ法などである。スプレー法およびスピンコート法の場合には他の方法より固形分濃度をやや低めに設定する必要がある。

【0017】本発明のコーティング組成物は、基材へ塗布または含浸後乾燥することによって基材上に透明な硬い光触媒層を形成する。この際基材を加熱して水分の蒸発を促進することができる。紙、不織布、セラミックペーパーなどの多孔質基材を用いれば、空洞内にも光触媒層が形成され、膜の有効面積を大きくすることができる。

【0018】このような酸化チタン光触媒を固定化した基材は、酸化チタンの光触媒反応を利用して有害物質を分解して浄化する光触媒エレメントとして有用である。例えばNO_xの分解またはセルフクリーニング機能を有する窓ガラスまたは屋外建材、空気清浄機に組み込まれる悪臭物質分解用フィルター、病院や浴室に使用される抗菌性タイルの製造などに使用することができる。またガラスビーズ、アルミナビーズ、活性炭などを基材に使用し、生活排水または工業排水中に含まれる界面活性剤、染料、糊料などの光浄化に使用することができる。

【0019】

【実施例】以下に限定を意図しない実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。

【0020】実施例1

水和リン酸チタン化合物の分散ゾル（バインダー成分）
TiO₂に換算して50g/Lの濃度の四塩化チタン水溶液2Lに、P₂O₅に換算して40gの正リン酸を攪拌下に添加した。この反応液へアンモニア水を添加してpH5.5とし、析出物を濾過、水洗してケーキを得た。このケーキへ水を添加して固形分5重量%とし、ペイントシェーカー（容器400mLマヨネーズびん：媒体直径1.5mmのガラスビーズ300g；サンプル100g；回転数720rpm；分散時間10分）を用いて再分散し、pH6.8の水和リン酸チタン化合物のゾルを得た。この分散ゾルの平均分散粒子径は180nm

(4)

特開2000-302422

5

6

であった。

【0021】中性チタニアゾル（光触媒成分）

硫酸チタニル水溶液を熱加水分解して得た含水酸化チタンスラリーをアンモニア水でpH7に中和し、濾過、水洗して得たケーキを、ケーキ中の酸化チタン（ TiO_2 換算）に対して5重量%（HClに換算）の塩酸で溶解し、pH1.1の TiO_2 に換算して32重量%のアナターズ形チタニアゾルを得た。

【0022】上で得たアナターズ形チタニアゾルを TiO_2 換算で50g/Lの濃度に水で希釈し、この希釈ゾル2Lへ TiO_2 換算15gの四塩化チタン水溶液を添加し、次いで P_2O_5 に換算して5gの正リン酸を添加し、2時間反応させた。この反応液をアンモニア水でpH5.5に中和し、濾過、水洗して得たケーキを固形分が25重量%になるように水と混合し、ペイントシェカー（容器400mLマヨネーズびん：媒体直径1.5mmのガラスビーズ300g：サンプル100g：回転数720rpm：分散時間10分）を用いて分散し、pH6.8、平均分散粒子径60nmの中性チタニアゾルを得た。

【0023】コーティング組成物

上のバインダー成分に対し光触媒成分を固形分として1：0.5の割合で混合し、pH6.8で、固形分6.8重量%のコーティング組成物を得た。

【0024】実施例2

実施例1において、バインダー成分と光触媒を固形分として1：0.2の割合で混合し、pH6.8で、固形分5.8重量%のコーティング組成物を得た。

【0025】実施例3

実施例1において、バインダー成分と光触媒成分を固形分として1：4.8の割合で混合し、pH6.8で、固形分13.3重量%のコーティング組成物を得た。

【0026】実施例4

水和リン酸チタン化合物の分散ゾル（バインダー成分）
実施例1において、正リン酸を P_2O_5 換算で180gに変更した以外は実施例1に同じ。得られた分散ゾルはpH7.1で、平均分散粒子径は300nmであった。

【0027】コーティング組成物

上のバインダー成分と実施例1の光触媒成分を固形分として1：0.5の割合で混合し、pH7.0で、固形分が6.8重量%のコーティング組成物を得た。

【0028】実施例5

水和リン酸チタン化合物の分散ゾル（バインダー成分）
実施例1において、正リン酸を P_2O_5 換算で25gに変更した以外は実施例1に同じ。得られた分散ゾルはpH6.3で、平均分散粒子径は400nmであった。

【0029】コーティング組成物

上のバインダー成分と実施例1の光触媒成分を固形分として1：0.5の割合で混合し、pH6.5で、固形分6.8重量%のコーティング組成物を得た。

【0030】実施例6水和リン酸チタン化合物の分散ゾル（バインダー成分）

実施例1において、正リン酸に代えて P_2O_5 に換算して40gのメタリン酸を使用した以外は実施例1に同じ。得られた分散ゾルはpH6.9で、平均分散粒子径は220nmであった。

【0031】コーティング組成物

上のバインダー成分と実施例1の光触媒成分を固形分として1：0.5の割合で混合し、pH6.9で、固形分6.8重量%のコーティング組成物を得た。

【0032】実施例7水和リン酸チタン化合物の分散ゾル（バインダー成分）

実施例1において、四塩化チタン水溶液の代わりに TiO_2 に換算して50g/Lの硫酸チタニル水溶液を使用した以外は実施例1に同じ。得られた分散ゾルはpH6.7で、平均分散粒子径は250nmであった。

【0033】コーティング組成物

上のバインダー成分と実施例1の光触媒成分を固形分として1：0.5の割合で混合し、pH6.7で、固形分6.8重量%のコーティング組成物を得た。

【0034】比較例1

バインダー成分と光触媒成分を固形分として1：0.05の割合で混合した以外は実施例1に同じ。pH6.8で、固形分5.2重量%のコーティング組成物を得た。

【0035】比較例2

バインダー成分と光触媒成分を固形分として1：6の割合で混合した以外は実施例1に同じ。pH6.8で、固形分15.9重量%のコーティング組成物を得た。

【0036】比較例3

実施例1の水和リン酸チタン化合物の調製において、四塩化チタン水溶液へ正リン酸を加えることなく直接アンモニア水で中和し、酸化チタン水和物のスラリーを得た。このスラリーのpH6.0で、平均分散粒子径は900nmであり、分散粒子は直ちに沈降した。

【0037】このスラリーと実施例1の触媒成分を固形分として1：0.5の割合で混合し、pH6.3で、固形分6.8重量%のコーティング組成物を調製した。

【0038】比較例4

実施例1で製造した水和リン酸チタン化合物の分散ゾルをコーティング組成物として用いた。

【0039】比較例5

実施例1で製造した中性チタニアゾルをコーティング組成物として用いた。

【0040】実施例および比較例のコーティング組成物の貯蔵安定性およびそれからつくった塗膜の性能について評価した。

【0041】貯蔵安定性

試料を固形分5重量%へ水で希釈し、100gを蓋付きのガラス容器に入れ、25℃で2ヶ月間静置し、沈降物の有無について目視で評価した。

(5)

特開2000-302422

7

8

【0042】平均分散粒子径の測定

試料を固形分0.5重量％へ水で希釈し、粒度分布測定器(Microtrac UPA 日機装(株))で分散粒子径(体積平均径)を求めた。

【0043】光触媒膜の性能評価

1. 塗膜の作成方法

試料を固形分5重量％へ水で希釈し、スライドガラス板(松波ガラス社製、サイズ7.6×2.6cm、厚み1.3mm)へパーコーター#10(太佑機械社製)を用いて塗布し、110℃で30分間乾燥し、塗膜を作成した。

【0044】2. 透明性の測定

塗膜の透明性を透過率積分値(%T・nm)=透過率(%T)×(700nm-400nm)により測定した。また目視による判定も行った。透過率積分値が26000%T・nm以上で目視で無色透明なものを良好とし、26000%T・nm未満または目視で無色透明でないものを不良とした。

【0045】3. 密着性

JIS K5400に従ったゴバン目テープ法によって評価した。テープを剥がした後の塗膜剥離部分が総ゴバン目の10%未満を良好とし、10%以上のものを不良*

*とした。

【0046】4. 塗膜硬度

JIS K5400に従った鉛筆硬度によって評価した。鉛筆硬度3H以上を良好とし、2H以下を不良とした。

【0047】5. 光触媒活性

塗板を内容積400mlのガラス容器へ入れ、その中に10ppmのNOガスを封入した。この容器を高圧水銀灯(和光電気社製理化学用水銀灯起動装置H-400-A/B、ランプ東芝H-400F、ランプ消費電力400W)の直下25cmに設置し、水銀灯の照射強度が3.7mW/cm²になるように微調整した。その後上記ガラス容器を回転させながら高圧水銀灯で10分間塗板を照射した。

【0048】照射後の残留NOガス濃度をガス検知機(GASTEC社製GV-100S検知管No. 11L)により測定し、以下の式により光分解率を求めた。光分解率(%)=(初期ガス濃度-残留ガス濃度)/初期ガス濃度×100

結果を表1に示す。

【0049】

【表1】

表 1

サンプル	コーティング組成物 貯蔵安定性	塗 膜					
		透明性		密着性	硬度	光触媒能 NOガス 光分解率 (%)	
			透光率分値 (%T・nm)				目視
実施例1	沈降物なし	良好	27300	無色透明	良好	良好(5H)	52
実施例2	沈降物なし	良好	27500	無色透明	良好	良好(6H)	45
実施例3	沈降物なし	良好	27200	無色透明	良好	良好(6H)	70
実施例4	沈降物なし	良好	26800	無色透明	良好	良好(4H)	48
実施例5	沈降物なし	良好	26500	無色透明	良好	良好(5H)	55
実施例6	沈降物なし	良好	27100	無色透明	良好	良好(6H)	51
実施例7	沈降物なし	良好	27000	無色透明	良好	良好(5H)	53
比較例1	沈降物なし	良好	27700	無色透明	良好	良好(6H)	8
比較例2	沈降物なし	良好	27100	無色透明	不良	不良(B)	80
比較例3	沈降物あり	不良	21700	白濁	不良	不良(B)	55
比較例4	沈降物なし	良好	27700	無色透明	良好	良好(6H)	0
比較例5	沈降物なし	良好	27000	無色透明	不良	不良(3B)	82

【0050】表1に示すように、実施例1～7の光触媒透明コーティング組成物は貯蔵安定性が良好であった。またスライドガラス板に塗布して作製したコーティング液塗布ガラス板の塗膜は、膜透明性、膜密着性、膜硬度が優れ、良好なNOガス光分解率を有していた。

【0051】しかし、比較例1～5のコーティング液をスライドガラス板に塗布して作製したコーティング液塗

布ガラス板の塗膜は、それぞれ以下に示すような問題を有していた。比較例1については塗膜の光触媒能が低い。比較例2については塗膜の密着性、膜硬度が不良であった。比較例3については分散安定性が不良で、塗膜の透明性も不良であった。比較例4については塗膜の光触媒能が存在しない。比較例5については塗膜の密着性、膜硬度が不良であった。

(6)

特開2000-302422

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		識別記号	F I	ターム(参考)
B 0 1 J	35/02	3 1 1	C 0 3 C 17/25	A
	37/02	3 0 1	C 0 9 D 5/00	L
C 0 3 C	17/25		7/12	Z
C 0 9 D	5/00		A 6 1 L 9/01	E
	7/12		B 0 1 D 53/36	J
// A 6 1 L	9/01			1 0 2 Z

(72)発明者 長田 和久
 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号
 テイカ株式会社内

F ターム(参考) 4C080 AA07 BB02 CC01 HH07 JJ03
 KK08 LL03 MM02 NN09 QQ11
 4D048 AA06 BA07X BA41X BA44X
 BB03 BB18 EA01
 4G059 AA02 AC18 AC30 EA04 EA18
 EB07
 4G069 AA08 AA11 BA04A BA04B
 BA37 BA48A BA48C BB14A
 BB14B BD07A BD07B CA13
 EA02X EA02Y EA07 ED05
 FB23
 4J038 EA011 HA216 KA04

COATING COMPOSITION FOR FORMING PHOTOCATALYST FILM

Patent Number: JP2000302422

Publication date: 2000-10-31

Inventor(s): YAMAGUCHI TACHIJI; KAWAMOTO MASAHIRO; OSADA KAZUHISA

Applicant(s): TAYCA CORP

Requested Patent: ☐ JP2000302422

Application Number: JP1990108931 19990416

Priority Number(s):

IPC Classification: C01B25/37; B01D53/86; B01D53/84; B01J21/06; B01J35/02; B01J37/02; C09C17/25; C09D5/00; C09D7/12

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition which has good storage stability in a neutral region and can form transparent coating films having high strengths and excellent adhesivity, by dispersing photocatalytic titanium dioxide particles in the neutral transparent dispersion sol of a hydrated titanium phosphate compound.

SOLUTION: The dispersion sol of a hydrated titanium phosphate compound is obtained by reacting a water-soluble titanium compound with a phosphoric acid compound in a weight ratio of 0.5 to 5.0 converted into a TiO₂/P₂O₅ weight ratio, subjecting the reaction solution to a neutralization treatment, a filtration treatment and a water-washing treatment, and then redispersing the obtained cake in an aqueous medium. The photocatalytic titanium dioxide particles are preferably a neutral titania sol. The solid content ratio of the photocatalytic titanium dioxide to the photocatalytic titanium dioxide in the composition is preferably 0.1 to 5.0. The water-soluble titanium compound includes titanium tetrachloride and titanium sulfate, and the phosphoric acid compound includes various kinds of phosphorus oxide acids, such as orthophosphoric acid, metaphosphoric acid and their water-soluble salts.

Data supplied from the esp@cenet database - 12